

1700

1713

0430
0400

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : ATTN: APPLICATION BRANCH

Shigetoshi SASANO et al. : Docket No. 2001_1923A

Serial No. 10/055,928 :

Filed January 28, 2002 :

LAMINATE ADHESIVE

E-29.
5/7/02
#2

RECEIVED
MAR 19 2002
TC 1700

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2001-019652, filed January 29, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Shigetoshi SASANO et al.

By Warren M. Cheek, Jr.
Warren M. Cheek, Jr.
Registration No. 33,367
Attorney for Applicants

WMC/dlk
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
February 20, 2002

RECEIVED
MAR 21 2002
TC 1700



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-019652

[ST.10/C]:

[JP2001-019652]

出 願 人

Applicant(s):

三井武田ケミカル株式会社

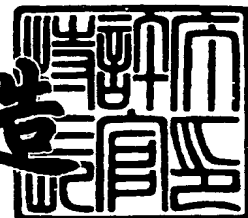
RECEIVED
MAR 21 2002
TC 1700

RECEIVED
MAR 19 2002
TC 1700

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3114141

【書類名】 特許願

【整理番号】 100295

【提出日】 平成13年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J175/06

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

 【氏名】 笹野 茂年

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田
 薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

 【氏名】 五十嵐 幸夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000002934

 【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

 【代表者】 武田 國男

【代理人】

 【識別番号】 100103517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡本 寛之

 【電話番号】 06-4706-1366

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 045702

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ラミネート用接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、ポリオール成分中に、ポリエステルポリオールを含有するラミネート用接着剤であって

ポリエステルポリオールが、酸成分として、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを含有し、

そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下であることを特徴とする、ラミネート用接着剤。

【請求項 2】 ポリエステルポリオールが、多価アルコール成分として、さらに、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含有することを特徴とする、請求項 1 に記載のラミネート用接着剤。

【請求項 3】 ポリエステルポリオールが、酸成分として、さらに、ダイマー酸を含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のラミネート用接着剤。

【請求項 4】 そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のラミネート用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラミネート用接着剤、詳しくは、食品、飲料、医薬品および医薬部外品等の包装材料、あるいは、ハードディスク等の電子部品の包装材料等、各種

の産業分野において使用される包装材料を製造するために有用なラミネート用接着剤に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在まで、食品、飲料、医薬品および医薬部外品等の包装材料、あるいは、ハードディスク等の電子部品の包装材料等、各種の産業分野において使用される包装材料として、例えば、プラスチックフィルム、アルミニウム等の金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム等を接着剤を用いてラミネート加工することによって得られる複合フィルムが広く使用されている。

【 0 0 0 3 】

このような包装材料の製造に使用されるラミネート用接着剤としては、ポリイソシアネートと、ポリエステルポリオールとを組み合わせる二液反応型のエステル系ウレタン接着剤が、優れた接着性能を有する等の理由から最も多く使用されている。

【 0 0 0 4 】

一方、ポリエステルポリオールは、環状エステル化合物を副生することが知られており、その生成を回避することはこれまで困難と考えられている。

【 0 0 0 5 】

すなわち、ポリエステルポリオールは、工業的には、まず、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応や、あるいは、多塩基酸のアルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応によりポリエステルオリゴマーを合成し、次いで、そのポリエステルオリゴマーを縮合反応させることにより製造すれば、その数平均分子量を自由に調節することが可能であるが、その場合には、多価アルコールとして、減圧除去可能なエチレングリコールやプロピレングリコールを用いる必要がある。一方、ラミネート用接着剤に用いるポリエステルポリオールでは、耐熱性付与を目的に、多塩基酸として芳香族酸、通常、フタル酸が用いられるが、そのような、フタル酸とエチレングリコールやプロピレングリコールを含むポリエステルポリオールでは、フタル酸とエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールとの環状エステル化合物の生成が回避となる。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

一方、近年になって、包装材料から内容物中に溶出する物質に関する研究が進み、接着剤から、低分子量化合物が内容物中に溶出して、この低分子量化合物が、未だその因果関係は明らかではないが、内容物が本来有する性能、例えば、食品や飲料が本来有する臭味や、電子部品が本来有する性能を損わせる原因の1つとなっている可能性が示唆されるようになってきている。

【0 0 0 7】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、その内容物が本来有する性能を損なわせることのない、ラミネート用接着剤を提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、ポリオール成分中に、ポリエステルポリオールを含有するラミネート用接着剤であって、ポリエステルポリオールが、酸成分として、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを含有し、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下であることを特徴としている。

【0 0 0 9】

また、本発明のラミネート用接着剤では、ポリエステルポリオールが、さらに、多価アルコール成分として、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含有していることが好ましく、また、酸成分として、さらに、ダイマー酸を含有していることが好ましい。

【0 0 1 0】

さらに、本発明のラミネート用接着剤では、そのラミネート用接着剤によって

接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のラミネート用接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含んでいる。

【0012】

ポリイソシアネート成分としては、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリイソシアネートでよく、例えば、ポリイソシアネート単量体およびその誘導体等が用いられる。

【0013】

ポリイソシアネート単量体としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物等の脂環族ジイソシアネート、例えば、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンもしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が用いられる。

【0014】

また、ポリイソシアネート単量体の誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート単量体の二量体、三量体等や、例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、水、多価アルコール、炭酸ガス等との反応によりそれぞれ得られる、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体等が用いられる。これらポリイソシアネート成分は、2種以上併用してもよい。

【0015】

好ましくは、ポリイソシアネート単量体の誘導体が用いられ、とりわけ、未反応モノマー含量が、1%以下のものが好ましく用いられる。

【0016】

ポリオール成分は、その成分中に、ポリエステルポリオールを含有しており、ポリエステルポリオールは、酸成分として、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを含有している。

【0017】

ポリエステルポリオールは、例えば、まず、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応や、あるいは、多塩基酸のアルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応によりポリエステルオリゴマーを合成し、次いで、そのポリエステルオリゴマーを縮合反応させることにより得ることができる。このように、ポリエステルポリオールを、ポリエステルオリゴマーを縮合反応させることにより製造すれば、その数平均分子量を自由に調節することが可能となり、分子設計が容易となる。

【0018】

また、ポリエステルポリオールは、上記により得られたポリエステルオリゴマーを、上記したポリイソシアネート単量体と公知の条件でウレタン化反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオールとして得るようにしてもよい。

【0019】

多塩基酸および／またはそのアルキルエステルとしては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステル等のナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを必須成分として、その他に、ダイマー酸や、処方により、フタル酸（オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸）および／またはそのアルキルエステルが用いられる。これら多塩基酸および／またはそのアルキルエステルは、2種以上併用してもよい。

【0020】

なお、多塩基酸のアルキルエステルとしては、多塩基酸の炭素数1～4のアル

キルエステル、好ましくは、多塩基酸のメチルエステルや多塩基酸のエチルエステルが用いられる。また、ダイマー酸は、通常、工業用原料として入手し得る、主成分が炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体からなるものであって、その他に、モノマー酸およびトリマー酸を含むものである。

【0021】

また、多価アルコールとしては、好ましくは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等のグリコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジメチロールアルカン酸等が用いられる。これら多価アルコールは、2種以上併用してもよい。

【0022】

これら多塩基酸および／またはそのアルキルエステルとして、本発明においては、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルが必須成分として用いられる。ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを用いると、ナフタレンジカルボン酸とグリコールとの反応で生成する、ナフタレンジカルボン酸とグリコールとの環状エステル化合物がフィルムを介して溶出せず、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。しかも、ナフタレンジカルボン酸は、フタル酸の代わりに用いて、ラミネート用接着剤に耐熱性を付与することができる。

【0023】

そのため、従来では、耐熱性を付与する目的のフタル酸と、エチレングリコールやプロピレングリコール等の減圧除去可能なグリコールとによりポリエステルオリゴマーを合成した後に、縮合反応を行なうことによって、数平均分子量を調節しながらポリエステルポリオールを工業的に製造していたが、そのようなポリ

エステルポリオールでは、フタル酸とグリコールとの環状エステル化合物の生成が回避であった。しかし、このようなナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを用いることによって、グリコールの種類を問わずに、減圧除去可能なグリコールを用いて、縮合反応によって数平均分子量を調節しながらポリエステルポリオールを製造することができ、かつ、ナフタレンジカルボン酸とグリコールとの環状エステル化合物が副生しても、そのような環状エステル化合物がフィルムを介して溶出することが有効に阻止される。

【 0 0 2 4 】

また、本発明においては、多塩基酸として、さらにダイマー酸を用いてもよい。ダイマー酸を用いても、ナフタレンジカルボン酸と同様に、ダイマー酸とグリコールとの反応で生成する、ダイマー酸とグリコールとの環状エステル化合物がフィルムを介して溶出せず、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明においては、グリコールのなかでも、主鎖にエーテル結合を含まず主鎖炭素数が6～7のグリコール、より具体的には、1, 6-ヘキサンジオールを用いる場合には、多塩基酸として、フタル酸、好ましくは、イソフタル酸を用いてもよい。イソフタル酸と1, 6-ヘキサンジオールとの反応で生成するイソフタル酸2分子と1, 6-ヘキサンジオール2分子との環状エステル化合物は、フィルムを介して溶出しにくく、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。なお、グリコールにおける主鎖とは、2つの水酸基に挟まれた分子鎖を指し、主鎖炭素数とは、その分子鎖に存在する炭素の数をいう。

【 0 0 2 6 】

なお、例えば、イソフタル酸と主鎖炭素数が5以下のグリコールとを反応させると、イソフタル酸2分子とグリコール2分子との環状エステル化合物を生成して、この環状エステル化合物がフィルムを介して溶出する場合があります。また、イソフタル酸と主鎖炭素数が8以上のグリコールとを反応させると、イソフタル酸1分子とグリコール1分子との環状エステル化合物を生成して、この環状エステル化合物がフィルムを介して溶出する場合がある。

【 0 0 2 7 】

そのため、本発明において、工業的には、ポリエステルポリオールは、例えば、まず、ナフタレンジカルボン酸のアルキルエステル（好ましくは、2，6-ナフタレンジカルボン酸のアルキルエステル）と、減圧除去可能なグリコール（好ましくは、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコール）を含むグリコールとをエステル交換反応させてポリエスエルオリゴマーを合成し、次いで、必要によりダイマー酸を配合してエステル化反応させた後に、縮合反応させることにより、製造することができる。

【 0 0 2 8 】

また、例えば、まず、ナフタレンジカルボン酸（好ましくは、2，6-ナフタレンジカルボン酸）および必要によりダイマー酸と、減圧除去可能なグリコール（好ましくは、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコール）を含むグリコールとをエステル化反応させてポリエステルオリゴマーを合成し、次いで、必要によりダイマー酸を配合してエステル化反応させた後に、縮合反応させることにより、製造することもできる。

【 0 0 2 9 】

また、本発明において、ポリエステルポリオールは、上記したポリエステルオリゴマーを合成した後に、上記したポリイソシアネート単量体と公知の条件でウレタン化反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオールとして得るようにしてもよい。

【 0 0 3 0 】

その場合には、工業的に、減圧除去可能なグリコールを用いなくてもよいので、例えば、ナフタレンジカルボン酸（好ましくは、2，6-ナフタレンジカルボン酸）と必要によりダイマー酸およびフタル酸（好ましくは、イソフタル酸）と、1，6-ヘキサンジオールとをエステル化反応させてポリエステルオリゴマーを合成し、次いで、ウレタン化反応させることによって、ポリエステルポリオールを得ることもできる。

【 0 0 3 1 】

なお、このように、ポリエステルポリオールを、ポリエステルポリウレタンポ

リオールとして得る場合においては、そのウレタン変性に用いるポリエステルオリゴマー中の未反応グリコールが0.1重量%以下であることが好ましい。ポリエステルオリゴマー中の未反応グリコールが、0.1重量%を超えると、ポリエステルオリゴマーとポリイソシアネート単量体とを反応させた時に、ポリイソシアネート単量体の種類によっては、未反応グリコールと反応して環状ウレタン化合物を生成し、これがフィルムを介して溶出する場合がある。なお、このようなポリエステルオリゴマー中の未反応グリコール含量は、例えば、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）によって求めることができる。また、ポリエステルオリゴマー中の未反応グリコールを、0.1重量%以下とするには、例えば、未反応グリコールを減圧除去する等、公知の除去操作を行なえばよい。

【0032】

また、ポリエステルオリゴマーと反応させるポリイソシアネート単量体は、適宜、好適なポリイソシアネート単量体を選択すればよいが、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよび／またはジフェニルメタンジイソシアネートは、グリコールとの環状ウレタン化合物を生成しにくいため、ポリエステルポリオール中の未反応グリコール含量を考慮しなくてもよい。

【0033】

なお、ポリエステルポリウレタンポリオールは、ポリエステルオリゴマーとともに、上記した多価アルコールを、上記したポリイソシアネート単量体とウレタン化反応させることによって得るようにしてもよい。

【0034】

したがって、このようにして得られる本発明のポリエステルポリオールには、単位構造として、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステル（好ましくは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステル）と、グリコール（好ましくは、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含むグリコール）との反応生成物を含有し、必要により、ダイマー酸とグリコール（好ましくは、エチレングリコールおよび／またはプロピ

レングリコールを含むグリコール)との反応生成物を含有し、さらに、フタル酸(好ましくは、イソフタル酸)と1,6-ヘキサンジオールとの反応生成物を含有していることが好ましい。

【0035】

なお、このようにして得られるポリエステルポリオールの数平均分子量は、例えば、3000~100000、さらには、5000~20000であることが好ましい。

【0036】

また、本発明のポリエステルポリオールとしては、例えば、上記したポリエステルオリゴマーをそのまま用いてもよく、そのようなポリエステルオリゴマーの数平均分子量は、例えば、500~3000未満であることが好ましい。

【0037】

そして、上記したポリイソシアネート成分とポリオール成分とを配合することにより、本発明のラミネート用接着剤を得ることができる。ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを配合する割合は、ポリオール成分中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、0.4以上10.0以下、さらには、0.5以上5.0以下であることが好ましい。

【0038】

さらに、本発明のラミネート用接着剤には、シランカップリング剤、リンの酸素酸またはその誘導体等の接着性付与を目的とした添加剤、および硬化反応を調節するための公知の触媒等を、本発明のラミネート用接着剤の性能を阻害しない範囲において配合してもよい。

【0039】

このようにして得られる本発明のラミネート用接着剤は、主として、複合フィルムをラミネート加工によって製造するときの接着剤として使用される。すなわち、ラミネート加工は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を有機溶剤で希釈して配合し、本発明のラミネート用接着剤を調製した後、溶剤型ラミネータによって、この接着剤を各フィルム表面に塗布し、溶剤を揮散させ

た後、接着面を貼り合わせ、その後常温または加温下において養生して硬化させる方法や、あるいは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との配合粘度が、常温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ で、約 $100\sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは、約 $100\sim 5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の場合には、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分をそのまま配合し、本発明のラミネート用接着剤を調製した後、無溶剤型ラミネータによって、この接着剤を各フィルム表面に塗布し、接着面を貼り合わせ、その後常温または加温下において養生して硬化させる方法等により行うことができる。通常、塗布量は、溶剤型の場合、溶剤揮散後で、約 $2.0\sim 5.0\text{ g/m}^2$ 、無溶剤型の場合、約 $1.0\sim 3.0\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0040】

また、ラミネートされるフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム、例えば、アルミニウム等の金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛等の金属フィルム等が挙げられる。また、その厚みは、例えば、プラスチックフィルムの場合には、 $5\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0041】

そして、本発明のラミネート用接着剤は、このようにしてラミネートされた複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下とされている。 0.5 ppb 以下であれば、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因する環状エステル化合物の溶出が極端に少ない。

【0042】

また、本発明のラミネート用接着剤は、このようにしてラミネートされた複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素

炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5 ppb以下とされていることが好ましい。0.5 ppb以下であれば、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因する環状ウレタン化合物の溶出が極端に少ない。

【0043】

このような環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度は、例えば、上記のようにしてラミネート加工によって製造された複合フィルムから袋を作製して、その内容物としてイオン交換蒸留水を、複合フィルムの単位面積当たり0.5 mL/cm²となる量で充填し、この袋を、加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容水を、例えば、液-固抽出、液-液抽出等、実質的にすべての環状エステル化合物および環状ウレタン化合物を回収し得る公知の方法によって抽出し、これをサンプルとして、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）で測定することにより求めることができる。

【0044】

なお、定量は、ガスクロマトグラフの水素炎イオン化検出器で、標準物質としてジブチルフタレートを使用して、そのジブチルフタレート濃度への換算値として求めればよく、例えば、環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度がジブチルフタレート換算値で0.5 ppb以下であることを、環状エステル化合物および環状ウレタン化合物が検出されるか否かによって判断できる場合には、抽出水中の環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度の検出限界を、ジブチルフタレートの換算値で0.5 ppbであるとすることができる。

【0045】

本発明のラミネート用接着剤では、このようにして測定される環状エステル化合物の濃度が0.5 ppb以下であるため、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因する環状エステル化合物の溶出が極端に少なく、そのため、食品や飲料等が充填されている場合にも、その食品や飲料等が本来有する臭味を損わせることがなく、また、微量の異物の混入でも問題となるハードディスク等の電子部品を包装する場合にも、その電子部品が本来有する性能を損わせることがなく、これらを含む各種の産業用品を包装

する包装材料を製造するためのラミネート用接着剤として好適に使用することができる。

【0046】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は特に記載がない限り全て重量基準である。

【0047】

製造例1（ポリオール成分Aの製造）

2，6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル389.8g、プロピレングリコール67.0g、3-メチル-1，5-ペンタンジオール156.0g、チタンテトラブトキシド0.1gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、系内を徐々に減圧し、13.3Pa以下、220℃で4時間縮合を行ない、数平均分子量約6000のポリエステルポリオールを得た。この全量をメチルエチルケトン467.9gに溶解して固形分50%の溶液としたポリオール成分Aを得た。

【0048】

製造例2（ポリオール成分Bの製造）

2，6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル123.9g、プロピレングリコール60.5g、ネオペンチルグリコール82.8g、チタンテトラブトキシド0.1gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、ダイマー酸290.4gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、系内を徐々に減圧し、13.3Pa以下、220℃で3時間縮合を行ない、数平均分子量約6000のポリエステルポリオールを得た。この全量をメチルエチルケトン467.9gに溶解して固形分50%の溶液としたポリオール成分Bを得た。

【0049】

製造例3（ポリオール成分Cの製造）

2，6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル123.9g、エチレングリコール

32.9 g、ネオペンチルグリコール110.4 g、酢酸亜鉛0.1 gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、ダイマー酸290.3 gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、系内を徐々に減圧し、13.3 Pa以下、220℃で4時間縮合を行ない、数平均分子量8000のポリエステルポリオールを得た。この全量をメチルエチルケトン464.6 gに溶解して固形分50%の溶液としたポリオールCを得た。

【0050】

製造例4（ポリオール成分Dの製造）

ジメチルテレフタレート377.0 g、プロピレングリコール78.0 g、3-メチル-1,5-ペンタンジオール181.7 g、チタンテトラブトキシド0.1 gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、系内を徐々に減圧し、13.3 Pa以下、220℃で4時間縮合を行ない、数平均分子量6000のポリエステルポリオールを得た。この全量をメチルエチルケトン467.9 gに溶解して固形分50%の溶液としたポリオールDを得た。

【0051】

製造例5（ポリオール成分Eの製造）

イソフタル酸141.6 g、エチレングリコール38.6 g、ネオペンチルグリコール129.7 g、酢酸亜鉛0.1 gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸244.0 gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、系内を徐々に減圧し、13.3 Pa以下、220℃で4時間縮合を行ない、数平均分子量8000のポリエステルポリオールを得た。この全量をメチルエチルケトン464.6 gに溶解して固形分50%の溶液としたポリオールEを得た。

【0052】

製造例6（ポリオール成分Fの製造）

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル123.9 g、プロピレングリコー

ル 6 0 . 5 g、ネオペンチルグリコール 8 2 . 8 g、酢酸亜鉛 0 . 1 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 1 8 0 ~ 2 2 0 °C でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、ダイマー酸 2 9 0 . 4 g を加え、1 8 0 ~ 2 2 0 °C でエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、数平均分子量約 1 0 0 0 のポリエステルポリオールを、ポリオール F として得た。

【 0 0 5 3 】

製造例 7 (ポリオール成分 G の製造)

ポリオール F 5 0 0 g をメチルエチルケトン 2 1 4 . 3 g に溶解した後、さらにジフェニルメタンジイソシアネート 1 0 0 . 1 g を添加して、窒素気流下 7 5 °C でウレタン化反応を行なった。反応後、メチルエチルケトン 3 8 5 . 8 g を加えて、固形分 5 0 % の溶液としたポリオール G を得た。

【 0 0 5 4 】

製造例 8 (ポリオール成分 H の製造)

ポリオール F 5 0 0 g に、ジシクロヘキシルメタン-4, 4' -ジイソシアネート 1 0 4 . 8 g を添加して、窒素気流下 1 1 0 °C でウレタン化反応を行なった。反応後、メチルエチルケトン 6 0 4 . 8 g を加えて、固形分 5 0 % の溶液としたポリオール H を得た。

【 0 0 5 5 】

製造例 9 (ポリイソシアネート成分 A の製造)

イソシアネート基含有量 1 7 . 3 % の 3 -イソシアナトメチル-3, 5, 5 -トリメチルシクロヘキシルイソシアネートの三量体 (ヴェスタナート T 1 8 9 0 / 1 0 0 : H u l s 社 (株) 製) 7 0 g を酢酸エチル 3 0 g に溶解し、固形分 7 0 % の溶液としたポリイソシアネート A を得た。

【 0 0 5 6 】

製造例 1 0 (ポリイソシアネート成分 B の製造)

ヘキサメチレンジイソシアネート 1 0 0 g、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド 0 . 0 1 g の混合液を 6 0 °C で 1 時間トリマー化反応を行なった。次いで、1 2 0 °C、1 3 . 3 P a で未反応モノマーを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー 3 5 g からなるポリイソシアネート B を得た。このポ

リイソシアネートBは、固形分10.0%で、未反応モノマー含量0.1%、イソシアネート基含有量21%、25℃粘度2000 mPa・sであった。

【0057】

実施例および比較例の調製および評価

以上のようにして得られたポリオールA～H、ポリイソシアネートAおよびBを、表1に記載するように配合して、実施例1～6および比較例1、2のラミネート用接着剤を調製した。次いで、得られた各実施例および各比較例のラミネート用接着剤を使用して、後述の方法で複合フィルムを作製した後、それぞれの複合フィルムについての溶出試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0058】

複合フィルムの作製

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み12 μm ）／アルミニウム箔（9 μm ）／未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み70 μm 、表面コロナ処理）の3層からなる複合フィルムを以下に記載する方法で作製した。

【0059】

すなわち、表1に記載の各実施例および各比較例のラミネート用接着剤を、予めポリエチレンテレフタレートフィルムとアルミニウム箔とを貼り合わせた2層複合フィルムのアルミニウム面に、ドライラミネータあるいは無溶剤型ラミネータにより、単位面積当たりの接着剤固形分重量2.5 g/ m^2 で塗布し、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルムと貼り合わせた。その後、これらの貼り合わせフィルムを50℃、3日間の条件で養生し、接着剤を硬化させた。

【0060】

溶出試験

上記のようにして作製した複合フィルムから袋を作製し、内容物としてイオン交換蒸留水を、袋内面の単位面積当たり0.5 mL/ cm^2 となる量で充填した。この袋を120℃、30分間、 19.6×10^4 Paの加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容水をオクタデシル基で修飾された固相で抽出し、抽出物を元の水の100分の1の量のメタノールに溶解させたものをサンプルとして、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）により測定を行ない、環状エステル化合

物および環状ウレタン化合物の有無を観察し、溶出物が認められた場合は、ガスクロマトグラフ質量分析装置でその構造を特定した。なお、このガスクロマトグラフ（水素炎イオン化検出器）のジブチルフタレートのメタノール溶液での検出限界は、50 ppbで、この溶出試験における抽出水中の環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度に換算した場合の検出限界は、0.5 ppbであった。

【0061】

【表1】

ラミネート用 接着剤	ポリオール								ポリイソシアネート	
	A	B	C	D	E	F	G	H	A	B
実施例1	100									6
実施例2		100							10	
実施例3			100						10	
実施例4						100				40
実施例5							100		10	
実施例6								100	10	
比較例1				100						6
比較例2					100				10	

【0062】

【表 2】

接着剤 No.	環状エステル化合物の 溶出の有無	観測される環状エステル化合物の構造	環状ウレタン化合物の 溶出の有無
実施例	1		無し
	2		無し
	3		無し
	4		無し
	5		無し
	6		無し
比較例	1	TPA/TPA/PG/MPD, TPA/TPA/MPD/MPD	無し
	2	IPA/IPA/EG/EG, IPA/IPA/EG/NPG, IPA/IPA/NPG/NPG	無し

表中の略号は以下の通り

IPA:イソフタル酸, TPA:テレフタル酸

PG:プロピレングリコール, MPD:3-メチル-1,5-ペンタンジオール,

EG:エチレングリコール, NPG:ネオペンチルグリコール

【発明の効果】

本発明のラミネート用接着剤は、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下であるため、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因する環状エステル化合物の溶出が極端に少なく、そのため、食品や飲料等が充填されている場合にも、その食品や飲料等が本来有する臭味を損わせることがなく、また、微量の異物の混入でも問題となるハードディスク等の電子部品を包装する場合にも、その電子部品が本来有する性能を損わせることがなく、これらを含む各種の産業用品を包装する包装材料を製造するためのラミネート用接着剤として好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、その内容物が本来有する性能を損なわせることのない、ラミネート用接着剤を提供すること。

【解決手段】 ラミネート用接着剤において、ポリエステルポリオールに、酸成分として、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを含有させるとともに、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度を、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下にする。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 KB00-038

【提出日】 平成13年 6月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2001- 19652

【承継人】

 【識別番号】 501140544

 【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社

 【代表者】 西野 建一

【承継人代理人】

 【識別番号】 100103517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡本 寛之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 045702

 【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

 【包括委任状番号】 0107767

 【物件名】 譲渡証書 1

 【援用の表示】 平成4年特許願第063545号の出願人名義変更届に
添付のものを援用する。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

1. 変更年月日	1992年 1月22日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
氏 名	武田薬品工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [501140544]

1. 変更年月日 2001年 4月 6日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区霞ヶ関3-2-5
氏 名 三井武田ケミカル株式会社